



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MECHANIKY TĚLES, MECHATRONIKY A
BIOMECHANIKY

INSTITUTE OF SOLID MECHANICS, MECHATRONICS AND BIOMECHANICS

VLIV MAGNETICKÉHO POLE NA VLASTNOSTI
LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU

EFFECT OF MAGNETIC FIELD ON LASER-INDUCED PLASMA CHARACTERISTICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jakub Vrábel

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. David Prochazka, Ph.D.

BRNO 2016

Zadanie predna

Zadanie zadna strana

ABSTRAKT

Práca sa zaoberá problematikou laserom budenej spektrometrie „LIBS“ a jej využití pri chemickej analýze materiálov. Venuje sa teoretickým základom metódy, ktoré dopĺňa o využitie magnetického poľa pre zvýšenie citlivosti a modelovanie teoretických spektier pre bezkalibračnú LIBS analýzu. Značnú časť tvorí aj praktická realizácia experimentu a následného modelovania teoretického spektra v prostredí Matlab. Výstupom práce je postup automatického vyhodnocovania spektier, ktorý vedie na bezkalibračnú LIBS analýzu, a zhodnotenie zlepšenia citlivosti pri použití externého magnetického poľa.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

LIBS, spektrometria, magnetické pole, modelovanie spektra, bezkalibračný LIBS

ABSTRACT

This work is based on topic of laser induced breakdown spectroscopy „LIBS“ and its application to chemical analysis of materials. Paper presents a brief theoretical basis of LIBS with focus on effect of magnetic field to plasmas and modeling spectras for calibration-free LIBS analysis. Considerable part of work is dedicated to practical demonstration of modeling spectras, using Matlab and interpretation of experimental results. The final output is automatized method for evaluation of spectras, which could leads to calibration-free LIBS analysis. Also there is an effort to increase sensitivity of method.

KEYWORDS

LIBS, spectroscopy, magnetic field, modeling spectras, calibration-free LIBS

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

VRÁBEL, J. *Vliv magnetického pole na vlastnosti laserem buzeného plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. David Prochazka, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu na tému *Vliv magnetického pole na vlastnosti laserem buzeného plazmatu* spracoval samostatne pod vedením Ing. David Procházka, Ph.D. a v zozname zdrojov uviedol všetky zdroje, z ktorých som čerpal.

V Brne dňa

.....

Jakub Vrábel

POĎAKOVANIE

V prvom rade by som chcel poďakovať vedúcemu práce Ing Davidovi Procházkovi, Ph.D. za odborné vedenie, podnetné pripomienky a priateľský prístup pri tvorbe bakalárskej práce. Ďakujem aj každému kto prispel konzultáciou k tvorbe tejto práce. Veľká vďaka patrí rodičom za podporu a možnosť študovať.

OBSAH

1	ÚVOD	13
2	ÚVOD DO METÓDY LIBS	14
2.1	Spektrometria laserom budenej plazmy (<i>Laser Induced Breakdown spectroscopy</i> , LIBS)	14
2.1.1	Stručný popis techniky LIBS analýzy.....	14
2.2	PLAZMA	15
2.2.1	Laserom budená plazma:	16
2.2.2	Zahrievanie, tavenie a odparovanie materiálu pomocou laseru:	16
2.2.3	Časový vývoj LIBS plazmy:.....	17
2.3	Charakteristiky plazmy:	18
2.3.1	Optická hustota, tnenie:.....	18
2.3.2	Spektrálne čiary	18
2.3.3	Elektrónová hustota.....	19
2.3.4	Teplota.....	21
2.3.5	Spektrometer.....	22
2.4	Spracovanie nameraných dát.....	23
2.5	Kvantitatívna / kvalitatívna analýza.....	23
2.6	Možnosti zosilnenia signálu	23
2.6.1	DPLIBS	23
2.6.2	NELIBS.....	24
2.6.3	LIBS+LIFS	24
2.6.4	Vákuum	24
3	PLAZMA V MAGNETICKOM POLI.....	25
3.1	Zosilnenie LIBS signálu použitím magnetického poľa	25
4	EXPERIMENT	27
4.1	Laboratórna zostava	27
4.2	Postup experimentu.....	27
4.2.1	Vyhasínanie plazmy	28
4.2.2	Vplyv magnetického poľa.....	29
4.3	Vyhodnotenie výsledkov	29
5	SPRACOVANIE DÁT A MODELOVANIE SPEKTRA	30

5.1	Modelovanie spektra.....	30
5.2	Príprava experimentálnych dát.....	31
5.3	NIST databáza a získavanie údajov.....	32
5.4	Praktická realizácia modelu spektra.....	33
6	VÝSLEDKY PRAKTICKEJ ČASTI.....	35
6.1	Teplota a intenzita emisných čiar	35
6.2	Teoretický model spektra	36
6.3	Zosilnenie intenzity magnetickým poľom	36
7	ZÁVER.....	37
8	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....	38
9	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	40
10	ZOZNAM PRÍLOH	41

1 ÚVOD

V súčasnosti sa v priemysle, ale aj vo vede, často stretávame s potrebou zisťovať chemické zloženie materiálov. V strojárskom priemysle môžeme skúmať napríklad akosť súčastí. Ďalej vo vesmírnom a archeologickom výskume zisťujeme presné zloženie vzoriek. Konvenčné metódy sú väčšinou deštruktívne a preto ich veľa krát nie je možné využiť. Dôležitým požiadavkom na analýzu môže byť aj rýchlosť vyhodnotenia výsledkov, napríklad v jadrových elektrárnach sa využíva online monitorovanie prúdiacej tekutiny, kedy je potrebné poznať zloženie priebežne v čase a nemôže sa čakať na dlhé vyhodnotenie.

Bežné metódy chemickej analýzy tieto požiadavky často nemusia spĺňať, alebo môžu byť príliš finančne náročné. Analýza materiálov pomocou spektrometrie laserom budenej plazmy (LIBS) splňuje všetky vyššie uvedené požiadavky a preto sa javí ako metóda budúcnosti chemickej analýzy. Zisťovanie zloženia spektrometriou laserom budenej plazmy má prakticky nulové prevádzkové náklady. Výhodou je aj možnosť diaľkovej analýzy, pre prípad kedy je prístup ku vzorku zložitý alebo nemožný.

Táto práca sa zaoberá využitím spektrometrickej metódy LIBS, ktorá je vysvetlená v nasledujúcej kapitole. LIBS metóda má samozrejme svoje limity detekcie. Vhodnými technikami a skúsenosťou sa dajú pomerne úspešne posúvať. Jednou z techník je aj využitie magnetického poľa, tej sa venuje značná časť práce. Ďalším z problémov stanovujúcim limity analýzy je aspoň čiastočná znalosť vzorku a prípadné prevedenie kalibračných meraní. Praktickým cieľom práce je zostavenie algoritmov, ktoré vedú na bezkalibračnú analýzu. Tá je kľúčová pri určovaní koncentrácií prvkov, obsiahnutých v meranej vzorke. Plne automatizovaná bezkalibračná, kvantitatívna analýza však dodnes nie je možná. Problematike sa venuje niekoľko vedeckých skupín na svete, no komplexné výsledky funkčné pre ľubovoľné vzorky zatiaľ neboli publikované.

Na FSI VUT v Brne, v rámci Ústavu fyzikálneho inžinierstva, je zriadené laboratórium s potrebným vybavením pre laboratórnu, aj prenosnú diaľkovú LIBS analýzu. Skupina vedcov, ktorá na projekte pôsobí, sa úspešne snaží prenášať aplikácie LIBSu do priemyslu.

2 ÚVOD DO METÓDY LIBS

Úvodná časť práce je venovaná teoretickému popisu metódy spektrometrie laserom budenej plazmy (LIBS). Postupne bude objasnený samotný princíp metódy z praktického, ale aj teoretického hľadiska. Keďže sa jedná o pomerne náročné fyzikálne procesy a ich podrobný popis by mnohonásobne prekročil kapacity tejto práce, budeme sa venovať len tým najdôležitejším princípom a vlastnostiam. Detailnému popisu metódy sa venuje niekoľko vhodných publikácií, ktoré budú vždy uvedené v príslušných kapitolách.

Napriek čiastočnému zjednodušeniu teoretického úvodu sa nevyhneme zavedeniu niekoľkých odborných termínov. Tie budú ale všetky postupne v texte vysvetlené.

2.1 Spektrometria laserom budenej plazmy (*Laser Induced Breakdown spectroscopy, LIBS*)

Spektrometria laserom budenej plazmy je diagnostická metóda, ktorá slúži na štúdiu atomickej emisie tuhých, tekutých a plyných vzoriek. Jedná sa o kvázi nedeštruktívnu metódu. Škody spôsobené na vzorku závisia od dĺžky trvania laserového pulzu a často sú zanedbateľné vzhľadom k veľkosti a funkčnosti vzorku.

Hlavnou výhodou metódy je minimálna predpríprava vzoriek a rýchla kvantitatívna aj kvalitatívna analýza. Preto je vhodná pre široké spektrum aplikácií od laboratórneho použitia až po analýzu hornín pri vesmírnych misiách. [1] [2]

2.1.1 Stručný popis techniky LIBS analýzy

Základom je laserový zväzok fokusovaný na povrch analyzovaného vzorku. Na mieste dopadu sa ohreje a následne odparí malé množstvo hmoty. Pri pokračovanom dodávaní energie vzniká *plazma*. Následne, keď prestaneme dodávať energiu, plazma začína chladnúť. Excitované elektróny obsiahnuté v plazme pri chladnutí prechádzajú z vyšších do nižších *energiových hladín*. Pri prechode z jednotlivých hladín na základný stav elektróny emitujú fotóny s diskretnými vlnovými dĺžkami. Signál pochádzajúci z emisie detekujeme a následne analyzujeme.

Ak sú dodržané podmienky experimentu, vieme priradiť konkrétne vlnové dĺžky (spektíve odpovedajúce prechody) k základným chemickým prvkom. Ako výsledok vieme získať kvalitatívnu, a za ideálnych podmienok, aj kvantitatívnu analýzu chemického zloženia skúmaného vzorku.

Konkrétne vlnové dĺžky sú definované nasledujúcimi rovnicami :

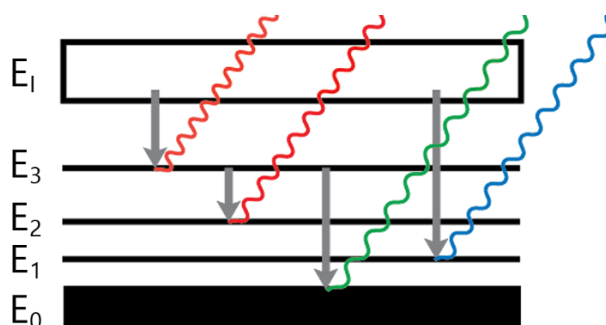
$$\nu = \Delta E/h \quad (2.1)$$

$$\sigma = \nu/c \quad (2.2)$$

$$\lambda = 1/\sigma \quad (2.3)$$

Kde ν je vlnová frekvencia, ΔE rozdiel energie dvoch hladín, h Planckova konštanta, σ vlnové číslo, c je rýchlosť svetla vo vákuu a λ je vlnová dĺžka.

Zvyčajne sa hodnoty energiových hladín uvádzajú k nulovému stavu E_0 „ground state“ ktorému odpovedá nulová energia.

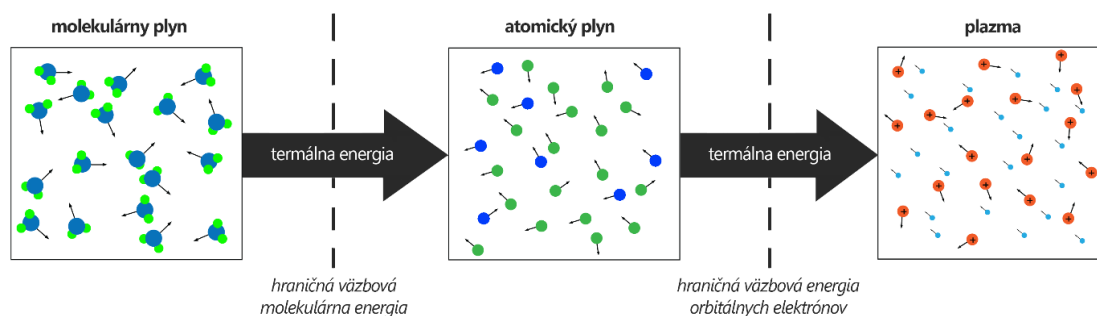


Obr. 2.1 Prechody medzi energiovými hladinami, E_i sú jednotlivé hladiny

2.2 PLAZMA

Plazma je pojem ktorým označíme stav látky, ktorá sa z makroskopického pohľadu javí ako neutrálna a obsahuje obrovské množstvo interagujúcich voľných elektrónov, atómov a ionizovaných atómov.

Plazmu hodnotíme aj ako štvrté skupenstvo hmoty. Na rozdiel od ostatných skupenstiev (tuhá látka, tekutá látka, plyn), medzi ktorými nastáva fázová premena, pri zmene z plynnej látky na plazmu nenastáva fázová premena z termodynamického hľadiska. Napriek tomu ak dodáme dostatočné množstvo energie ktoré presiahne väzbovú energiu molekúl a pri ďalšom dodávaní termálnej kinetickej energie dôjde k prekonaniu väzbovej energie orbitálnych elektrónov, výsledkom bude skupenstvo plazma. [3]



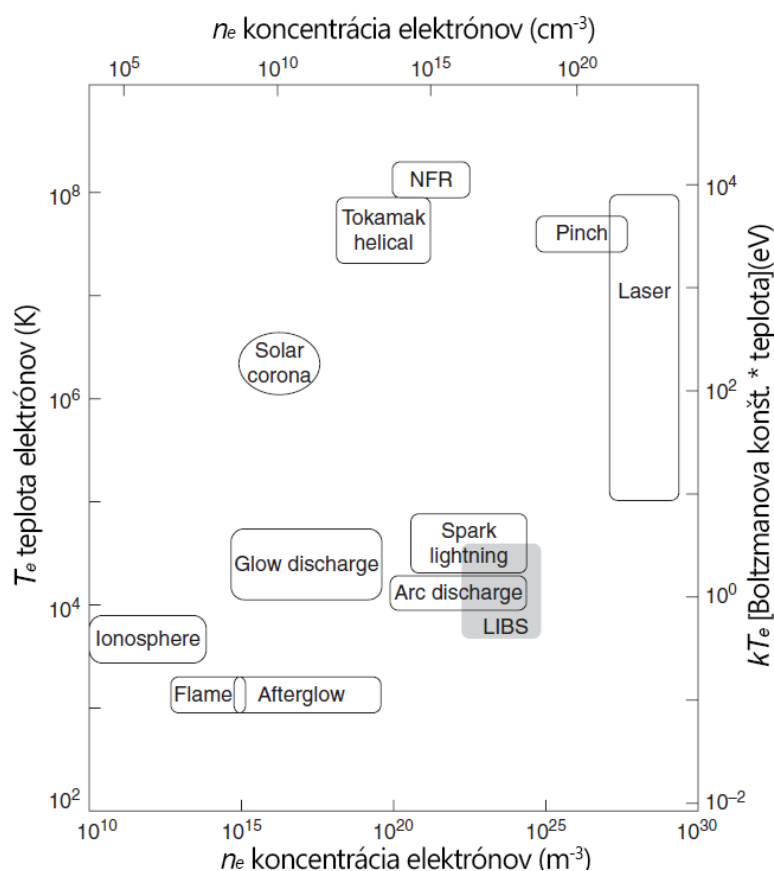
Obr. 2.2 Vznik plazmy

2.2.1 Laserom budená plazma:

Laserom budená plazma vzniká pri použití laseru ako zdroju ionizácie hmoty. Po vypnutí zdroju ionizácie plazma v laboratórnych podmienkach zaniká v malých zlomkoch sekundy.

Dôležitými charakteristickými vlastnosťami plazmy sú hlavne teplota, stupeň ionizácie, elektrónová hustota. LIBS plazma sa radí do slabo ionizovanej plazmy, kde elektróny tvoria do 10% k ostatným zložkám. Obrázok 2.3 ukazuje porovnanie plazmy z rôznych zdrojov a vymedzuje pásmo v ktorom sa bežne nachádza LIBS plazma. [4]

Neutralita plazmy je vyjadrená pomocou Debeyovej tieniacej vzdialenosti. Debyeova tieniaca vzdialenosť λ_d je taká vzdialenosť, kedy je potenciál nepohyblivého bodového náboja je odtienený v pomere $1/e$. [5]



Obr. 2.3 Porovnanie vlastností plazmy pochádzajúcej z rôznych zdrojov. Prevzaté a upravené z [4]

2.2.2 Zahrievanie, tavenie a odparovanie materiálu pomocou laseru:

V LIBS analýze sa zvyčajne používa laserový pulz s dobou trvania v nanosekundách a plošnou hustotou výkonu rádovo v GW/cm^2 . Zahrievanie a tavenie vzorku je dôsledkom inverzného brzdného žiarenia „inverse Bremsstrahlung“ ktoré je bližšie vysvetlené napr. v [4]. Pri tomto procese sa povrch vzorku začne lokálne ohrievať vysokou rýchlosťou a začne sa taviť.

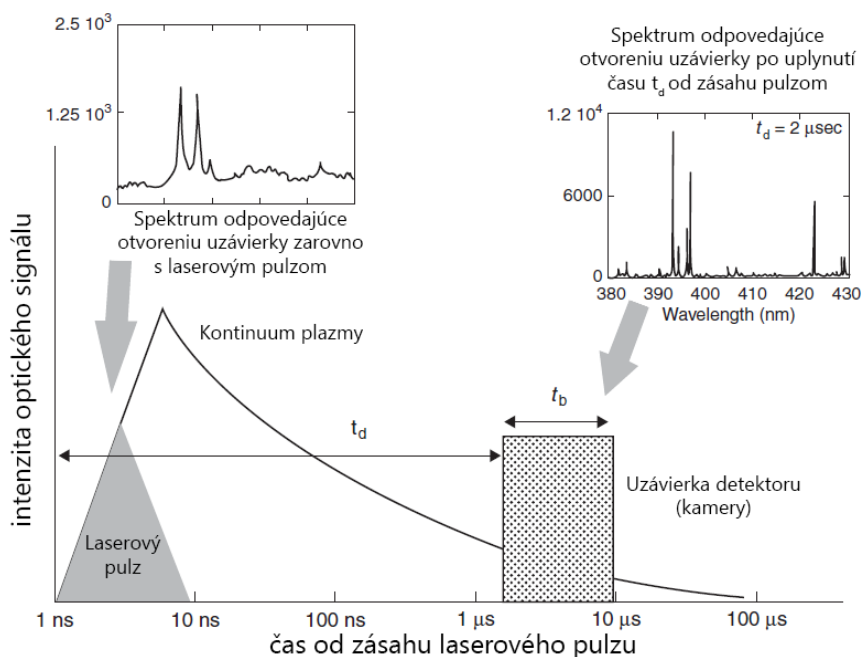
Odparovanie (*Ablácia*) vzorku nastane vtedy, ak je dosiahnutá minimálna plošná hustota žiarivého toku I_{min} . Tá je závislá najmä na materiálových charakteristikách a dĺžke laserového pulzu. Podrobnejší popis týchto dejov je v [6].

Pri rôznych dĺžkach pulzov sa uskutočňujú rôzne majoritné mechanizmy odparovania. Pri pulze trvajúcom rádovo nanosekundy prebieha odparovanie explozívne. Je to v dôsledku mnohonásobného prevýšenia tepla skupenského varu prvkov obsiahnutých vo vzorku. Vďaka tomu vieme predpokladať pomerom podobné zastúpenie prvkov vzorku v plazme. [4, 5]

2.2.3 Časový vývoj LIBS plazmy:

Na obr. 2.4 môžeme vidieť časový vývoj LIBS plazmy indukovanej jedným laserovým pulzom. Emisia fotónov pokračuje aj po skončení laserového pulzu. Je to z dôvodu interakcie a následnej zmeny energie voľných elektrónov, ale aj z dôvodu rekombinácií voľných elektrónov s *ionizovanými*¹ atómami. Časová škála ktorú pozorujeme na obrázku by sa menila vzhľadom na dĺžku pulzu a aj prostredie v ktorom sa plazma bude šíriť.

Cieľom analýzy LIBS je vytvoriť plazmu, ktorá bude opticky tenká a bude sa nachádzať v termodynamicknej rovnováhe a ktorej elementárne zloženie bude dostatočne odpovedať zloženiu skúmaného vzorku. [4]



Obr. 2.4 Priebeh a snímanie plazmy budenej jedným laserovým pulzom. Prevzaté a upravené z [4]

¹ Pod pojmom *ionizácia* rozumieme proces „odtrhnutia“ elektrónu z pôvodne elektricky neutrálneho atómu. Opačný proces sa nazýva *rekombinácia*.

2.3 Charakteristiky plazmy:

V tejto časti sa budeme bližšie zaoberať dôležitými charakteristikami, ktoré nám poslúžia pre popísanie plazmy ako celku. Jedná sa o štatistické aproximácie mikroskopických vlastností jednotlivých častíc. Takýto popis je pre LIBS dostačujúci a nutný pre dôsledky princípu inkompatibility.

2.3.1 Optická hustota, tienenie:

Plazma, z ktorého môže unikáť emitované žiarenie bez značných strát sa nazýva opticky tenké. Intenzita žiarenia je potom popísaná rovnicou:

$$I(\lambda) = \left[\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right] [1 - e^{-\alpha(\lambda)L}] \quad (2.4)$$

Kde $\varepsilon(\lambda)$ je emisivita, $\alpha(\lambda)$ je absorbný koeficient vzťahnutý na cm^{-1} a L je dĺžka plazmy v cm na priamej spojnici k pozorovateľovi.

Pre opticky tenké plazma musí podľa [4] platiť, že absorbný koeficient α je dostatočne malý a v dôsledku toho:

$$I(\lambda) = \left[\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right] [\alpha(\lambda)L] \approx \varepsilon(\lambda)L \quad (2.5)$$

2.3.2 Spektrálne čiary

Na základe intenzity a tvaru spektrálnych čiar, je možné popísať niektoré vlastnosti plazmy. Pomocou čiar potrebujeme určiť najmä teplotu a elektrónovú hustotu plazmy.

Tvary spektrálnych čiar sú závislé od intenzity a rozširovacích mechanizmov (broadening mechanisms).[4] Týchto mechanizmov existuje mnoho, no väčšina z nich má len minimálny príspevok k rošíreniu čiary a preto ich môžeme zanedbávať. Sústreďiť sa budeme len na rozšírenie vplyvom Dopplerovho a Starkovho javu. Najzákladnejšími profilmi čiar sú Gaussov profil, Lorentzov profil a z konvolúcie predošlých dvoch dostaneme Voigtov profil. [5]

Gaussov profil vychádza priamo z Dopplerovho rozširovacieho mechanizmu (Dopplerov jav je posun spektra v dôsledku pohybujúceho sa zdroju od pozorovateľa).

$$I(\sigma) = \sqrt{\ln \frac{2}{\pi \Gamma^2}} e^{-\ln \frac{2(\sigma - \sigma_0)}{\Gamma^2}} \quad (2.6)$$

Rovnica (2.6) popisuje profil v jednotkách vlnových čísel, ktoré je možné previesť na vlnovú dĺžku.

Γ vyjadruje polovičnú šírku v polovici maxima (HWHM – half width at half maximum):

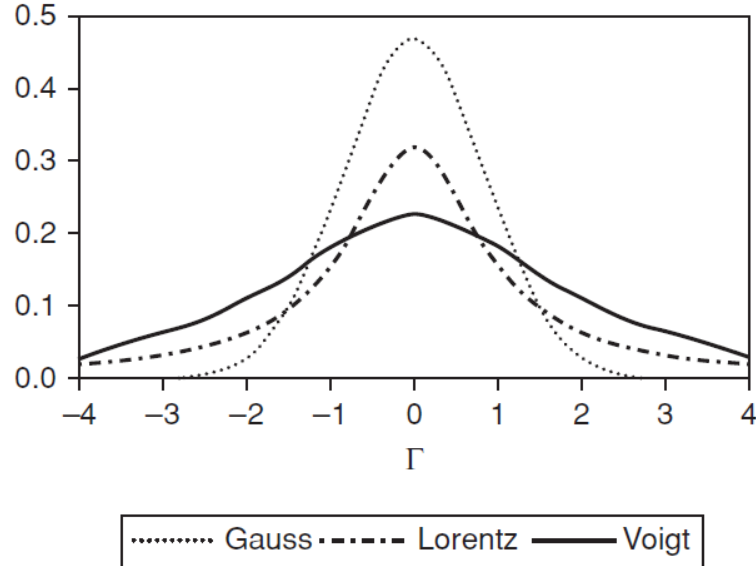
$$\Gamma = \sqrt{2kT \ln \frac{2}{Mc^2}} \sigma_0 \quad (2.7)$$

Kde M je atómová hmotnosť danej skupiny častíc v kg, σ_0 je stredné vlnové číslo daného prechodu a k_B je Boltzmannova konštanta v J/K.

Starkov rozširovací mechanizmus popisuje dôsledky zrážok častíc s iónmi a elektrónmi v plazme. Lorentzov profil popisuje vplyv Starkovho rozšírenia spolu s prirodzeným rozšírením čiar a je vyjadrený rovnicou (2.8) :

$$I(\sigma) = \frac{\Gamma/\pi}{(\sigma - \sigma_0)^2 + \Gamma^2} \quad (2.8)$$

Ako už bolo spomenuté, Voigtov profil je výsledkom *konvolúcie*² Lorentzovho a Gaussovho. Závisí na relatívnej sile týchto dvoj profilov.



Obr. 2.5 Tvary jednotlivých profilov

2.3.3 Elektrónová hustota

V závislosti na rozličných stavoch a podmienkach plazmy vieme určiť jej elektrónovú hustotu niekoľkými metódami. Jednou z metód je Langmuirova sonda, tá spočíva v umiestnení elektród do plazmy a sledovaní elektrického potenciálu a toku. Ďalšia je Thomsonova metóda, tá sleduje rozptyl laserového paprsku v plazme. Jednotlivými metódami sa bližšie zaoberá napr [7].

² Konvolúcia je spôsob skombinovania 2 signálov $f(t)$ a $g(t)$ pre získanie výsledného signálu $y(t)$

$$y(t) = f(t) * g(t) = \int_0^t f(t - \tau) g(\tau) d\tau$$

Pre potreby spektrometrie je dostatočne uspokojujúca metóda určovania elektrónových hustôt z nameraných profilov spektrálnych čiar. V skutočnosti, je ale elektrónová hustota previazaná s teplotou, a preto pri určovaní elektrónovej hustoty potrebujeme mať istú znalosť o teplote plazmy. Pre zjednodušenie sa často v spektrometrii využíva aj porovnávanie nameraných spektrálnych čiar s „tabulkovými“ spektrami, ktoré sú známe z teoretických výpočtov alebo predošlých experimentov. [7]

Pri známej teplote čiary môžeme elektrónovú hustotu spočítať zo Starkovho rozšírenia. Vzťah 2.7 môže byť prevedený na vlnové dĺžky a po vyjadrení konštánt dostaneme:

$$\Delta\lambda_D = 2 \sqrt{2 \ln 2 \frac{kT}{c^2 M}} \lambda_0 \quad (2.9)$$

Kde $\Delta\lambda_D$ je FWHM v nm a λ_0 je vlnová dĺžka čiary.

Po vyjadrení konštánt dostaneme:

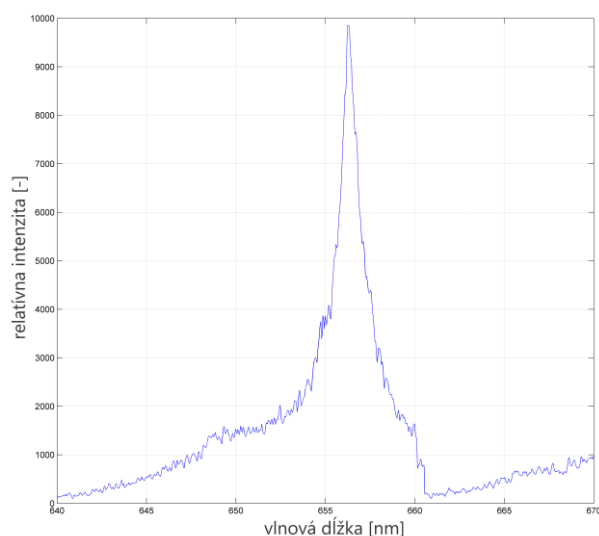
$$\Delta\lambda_D = 7.2 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \lambda_0 \quad (2.10)$$

Z FWHM si lahko vyjadríme $\Delta\lambda_{1/2}$, to odpovedá pološírke HWHM. Elektrónová hustota N_e sa dá potom vyjadriť ako :

$$N_e = C(N_e, T) (\Delta\lambda_s)^{1.5} = 8,02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{1.5} \quad (2.11)$$

Kde C a $\alpha_{1/2}$ sú slabými funkciami teploty a elektrónovej hustoty (Griem 1974).

V praxi je možné určenie elektrónovej hustoty vhodnou aproximáciou tabulkových hodnôt pre vodíkovú čiaru 656,3 nm, ktorá je najlepšie popísaná. Následne môžeme predpokladať rovnakú elektrónovú hustotu v celom spektre. Bližšie informácie o spomínanej metóde je možné nájsť v práci [8].



Obr. 2.6 Vodíková čiara

2.3.4 Teplota

Vhodným ukazovateľom popisujúcim stav plazmy je teplota. Aby sme mohli popisovať vlastnosti plazmy na základe teploty, potrebujeme poznať termodynamicky rovnovážny stavy. Len v takom stave sú všetky fyzikálne parametre definované teplotou. V celom objeme plazmy takýto rovnovážny stav nemôže existovať pretože rozloženie energie v plazme je rozdielne od stredu k okrajom a navyše z plazmy uniká energia vo forme elektromagnetického žiarenia. Keďže je ale tento proces vyžarovania zanedbateľný k ostatným výmenám energie v plazme, môžeme predpokladať výskyt lokálnej termodynamickej rovnováhy LTE. [4]

2.3.4.1 LTE

Lokálna termodynamická rovnováha (Local Thermodynamic Equilibrium) je štatistický model ktorý nahradí lokálny zhuk častíc s rôznymi vlastnosťami jediným stavom s konkrétnymi vlastnosťami. [7]

Podmienka pre existenciu LTE je termodynamická rovnováha aspoň v malých oblastiach priestoru.

Toto zjednodušenie nám umožní získať dôležité parametre popisujúce plazmu, ktoré sú nevyhnutné na následnú analýzu.

Na overenie existencie LTE existuje niekoľko mechanizmov, z ktorých najjednoduchším je porovnanie relatívnej intenzity určitých atómových spektrálnych čiar s teoretickými spektrami. Problém môže nastať ak sa v konkrétnej analýze nenachádzajú vhodné čiary. Ďalším problémom je samoabsorbcia žiarenia a interferencia blízkyh čiar.

Ako základné kritérium existencie LTE sa používa McWhirtherovo kritérium [5] [9]:

$$n_e \geq 1,6 \cdot 10^3 \sqrt{T} (\Delta E)^3 \quad (2.12)$$

Kde n_e je elektrónová hustota plazmy v cm^3 , T teplota plazmy v *Kelvinoch* a ΔE je maximálny rozdiel energie medzi hladinami v eV .

Pri splnení kritéria je možné plazmu popísať jediným parametrom a to teplotou. Griemova analýza v publikácii [7] ukazuje, že pri teplote 1eV (odpovedá cca 11000K) a elektrónovej hustote 10^{17}cm^{-3} pri atmosferickom tlaku je existencia LTE zaručená.

2.3.4.2 Určovanie teploty

Teplotu je možné určiť pomocou Boltzmanovho grafu. Na jeho zostavenie je potrebné poznať minimálne dve intenzity čiar rovnakého prvku. Tie sa potom vynášajú do grafu a lineárne aproximujú.

Vzťah pre intenzitu spektrálnej čiary popísanú v [4] vieme upraviť do tvaru :

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = \frac{-E}{kT} - \ln\left(\frac{4\pi Z}{hcN_0}\right) \quad (2.13)$$

Kde I je intenzita, g je stupeň degenerácie príslušnej hladiny, A je Einsteinov koeficient pravdepodobnosti prechodu s^{-1} , Z je partičná funkcia a N_0 je hustota populácie emitujúcich častíc.

Vzťah 2.14 sa javí ako rovnica priamky so smernicou $-1/kT$. Konštanty v ľavej časti rovnice vynesieme v závislosti na energii excitovaného stavu E a zo smernice priamky ktorú aproximuje vnesené body dopočítame teplotu.

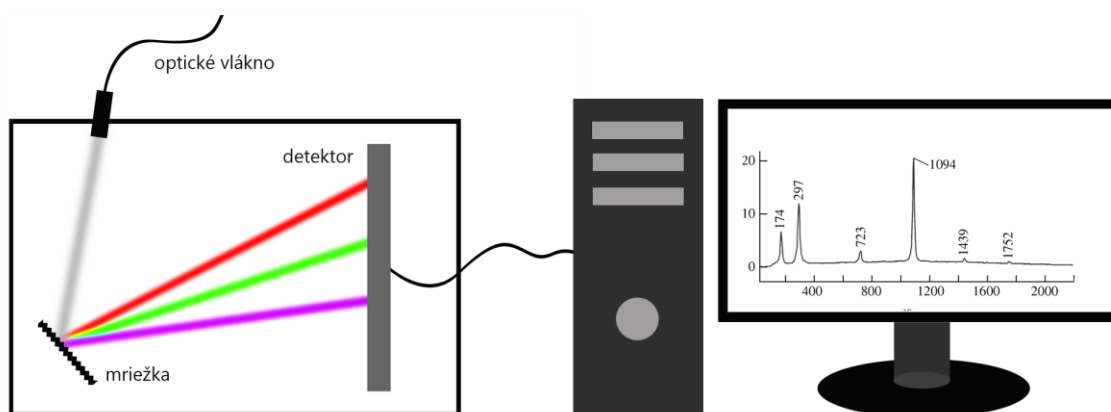
2.3.5 Spektrometer

Spektrometer slúži na rozloženie žiarenia, ktoré zachytávame z emisie plazmy. Svetlo usmernené vhodnou optikou privedieme pomocou optického vlákna do spektrometru, kde sa na mriežke rozloží na jednotlivé vlnové dĺžky. Detektor zaznamenáva intenzity konkrétnych vlnových dĺžok. Rôzne spektrometre môžu mať rôzne citlivosti a rozsahy detekcie.

Medzi tri najčastejšie používané spektrometre pri LIBS analýze patria Echelle, Czerny-Turner, Paschen-Runge. V laboratórii LIBS na VUT v Brně sa nachádzajú prvé dva menované.

Pre účely tejto práce bol využívaný spektrometer Echelle, ktorý poskytuje pomerne veľký rozsah (200-975 nm), ale zato mierne nižšiu citlivosť.

Princíp rozkladu svetla na mriežke je vysvetlený napríklad v [10].



Obr. 2.6 Ilustrácia funkcie spektrometru a zobrazenie nameraného signálu

2.4 Spracovanie nameraných dát

Aby sme dokázali určiť chemické zloženie meraného vzorku, je nutné analyzovať nasnímané spektrá. V bežnej praxi sa porovnávajú namerané spektrá s tabuľkovými hodnotami, alebo empiricky určenými. Existuje niekoľko databáz a publikácií, v ktorých sú čiary vybraných prvkov popísané. Výhodná je najmä približná znalosť vzorku, ktorý chceme analyzovať. Môžu sa vyskytovať aj prípady, kde nie je jednoznačne možné určiť o ktorý prvok sa jedná. Problémy spôsobuje aj interferencia a rozširovacie mechanizmy.

2.5 Kvantitatívna / kvalitatívna analýza

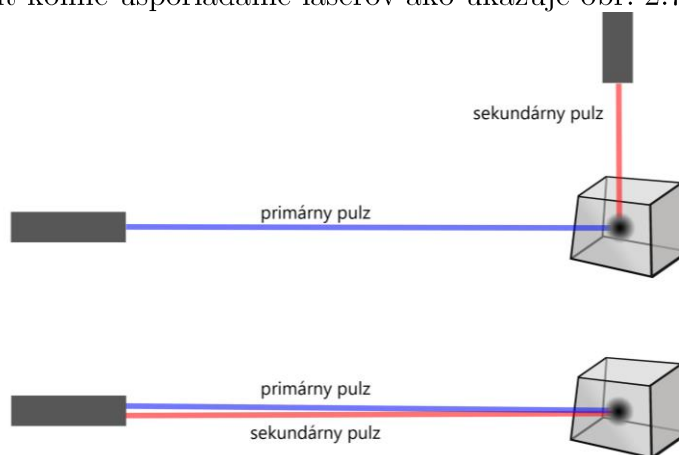
Kvalitatívna analýza, teda zisťovanie zloženia bez potreby poznať koncentrácie jednotlivých prvkov je pomerne bežný LIBS proces. Pri vhodných podmienkach je možné zisťovať dokonca stopové množstvá prvkov, čo má pomerne široké uplatnenie. Zložitejšou môže byť kvantitatívna analýza. Pre spoľahlivé určovanie koncentrácií jednotlivých zložiek je často nutné vykonať kalibračné merania na vzorkoch s niekoľkými koncentraciami skúmaných prvkov. Z meraní sa zostrojí kalibračná priamka, podľa ktorej sa ďalej určujú koncentrácie neznámej vzorky. V dôsledku týchto skutočností sú snahy o bezkalibračnú LIBS analýzu.

2.6 Možnosti zosilnenia signálu

V záverečnej časti teoretického úvodu načrtujeme základné metódy, ktoré sa využívajú pre zosilnenie intenzity emisie a tým aj zaznamenávaného signálu. Zosilnenie meraného signálu zlepšuje citlivosť metódy, hlavne vďaka znižovaniu prahu detekcie. Môžeme tak zachytiť aj prvky ktoré sú obsiahnuté vo vzorkách len minimálnom množstve a to aj za použitia nižších energií laseru.

2.6.1 DPLIBS

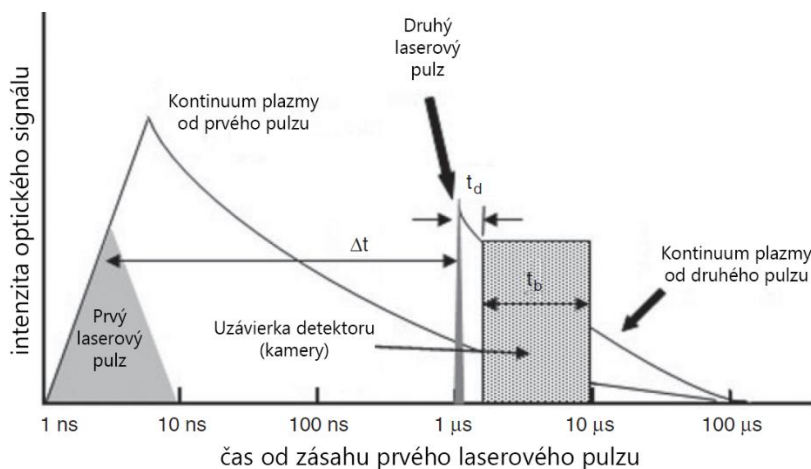
Jedná o metódu kedy s určitým časovým oneskorením vypálime na vzorku 2 laserové pulzy. Je možné použiť len jeden špeciálne navrhnutý laser a paprsky trasovať súbežne, alebo použiť kolmé usporiadanie laserov ako ukazuje obr. 2.7.



Obr. 2.8 Usporiadania laserov pri dvojpulznej metóde

Po zásahu prvého pulzu sa odparí časť vzorku a vznikne plazma, druhý pulz má za úlohu zvýšiť teplotu plazmy a v tak doceliť vyššiu intenzitu emisného žiarenia.

Nasledujúci obrázok 2.9 reprezentuje časový vývoj pri dvojpulznej technike. Všetky dôsledky nastavenia intenzity laseru a dĺžky trvania pulzov sú pomerne rozsiahle a bližšie sa dá o nich dozvedieť napríklad v [4].



Obr. 2.9 Priebeh a snímanie plazmy budenej dvoma laserovými pulzami. Kde Δt je rozdiel časov medzi druhým a prvým laserovým pulzom, t_d je čas medzi druhým pulzom a otvorením uzávierky kamery a t_b je dĺžka otvorenia uzávierky.

Pojem *gate delay* vyjadruje oneskorenie otvorenia uzávierky detektoru (kamery) oproti zásahu laserového pulzu. Pojem *gate width* vyjadruje dĺžku času otvorenia uzávierky.

2.6.2 NELIBS

Pri „Nano Enhanced“ LIBS sa na povrch analyzovanej vzorky nanášajú nanočastice so špecifickými vlastnosťami. Zjednodušene povedané nanočastice zlepšujú interakciu laseru s hmotou na povrchu. V dôsledku toho sú termodynamické deje efektívnejšie a prahové hodnoty prerazu sa znižujú. [11]

2.6.3 LIBS+LIFS

*Fluorescenčná*³ metóda v kombinácii s LIBS využíva znova dvojpulzný zásah laserom. Sekundárny pulz je v tomto prípade nastavený na konkrétnu, vhodne zvolenú vlnovú dĺžku. Tá sa volí na základe známeho prvku vo vzorku a to tak, aby excitovala konkrétny prechod v danom atóme. Po krátkej dobe prechádza atóm späť do stabilného alebo metastabilného stavu a spontánne emituje fotón. [5]

2.6.4 Vákuum

Vákuum, na rozdiel od ostatných spomínaných techník, intenzitu žiarenia nezosilňuje. Vo vákuu nastáva rýchlejšie rozpínanie plazmy a tým aj rýchlejšie vyhasnutie, dôsledkom čoho je intenzita nižšia. Vo vákuu ale nedochádza k interakcii s okolitým plynom, čo napomáha odstraňovať nechcené ruchy (hodnotu pozadia).

³ Fluorescencia je jav kedy látka absorbuje žiarenie určitej vlnovej dĺžky a následne emituje žiarenie konkrétnej, odlišnej vlnovej dĺžky (zpravidla vyššej).

3 PLAZMA V MAGNETICKOM POLI

Použitie magnetického poľa, je taktiež jednou z techník využívaných na zosilnenie intenzity. Keďže popis tejto metódy je jedným z cieľov práce, bude rozobratý podrobnejšie.

Keďže plazma je zhlukom voľných nabitých častíc, je silne ovplyvňované pôsobením magnetického poľa. V závislosti od zdroja ktorý plazmu budí sa sformuje geometrický útvar ktorý ohraničuje plazmu. Tá sa s časom môže rozpínať, oscilovať a po určitom čase zanikať.

Na popis plazmy v magnetickom poli sa dá nahliadať dvoma základnými prístupmi. Prvý časticový prístup využíva pohybové rovnice. Pri teoretickom popise je vhodné využiť popis poľa pomocou potenciálov a správanie plazmy riešiť zostavením Hamiltonových pohybových rovníc. Rovnako sa dá využiť Lorentzova pohybová rovnica, kde vystupuje popis poľa pomocou indukcie B .

Problém prvého prístupu spočíva v praktickej nemožnosti popísať všetky častice plazmy. Bežné plazmy v LIBS experimentoch môžu obsahovať cca 10^{23} častíc na m^3 . Druhý prístup je teda čisto štatistický a poskytuje nám dostatočne uspokojivý popis celého systému. Popis plazmy je uskutočnený pomocou Boltzmannovej rovnice, ktorá vyjadruje hustoty pravdepodobnosti výskytu častíc, ktoré sú navyše premenné v čase.

Tento odstavec len načrtáva základné pojmy popisujúce správanie sa plazmy v magnetickom poli. Podrobnému a matematicky korektnému popisu plazmy v magnetickom poli sa venuje napr. prof. Kulhánek v knihe [12].

3.1 Zosilnenie LIBS signálu použitím magnetického poľa

Intenzita emisie plazmy je úmerná efektívnej hustote plazmového oblaku. Ten sa v priebehu času rozpína a teda efektívna hustota sa znižuje.

Intenzitu emisie počas rozpínania plazmy v prítomnosti stacionárneho magnetického poľa odvodíme pomocou rovnice 3.1. Tá porovnáva kinetickú energiu v počiatku rozpínania plazmy s magnetickou energiou v objeme $(4/3)\pi R_B^3$.

$$\frac{1}{2} M v_0^2 = \left(\frac{B_0^2}{8\pi} \right) \left(\frac{4}{3} \pi R_B^3 \right) \quad (3.1)$$

*Kde M je hmotnosť plazmy v kg, v_0 počiatočná rýchlosť rozpínania m/s, B_0 indukcia exter-
ného magnetického poľa v T a R_B polomer sférického objemu ktorý ohraničuje plazmu v m.*

Z rovnice 3.1 vieme určiť hraničný polomer R_B . Tento polomer vyjadruje hraničnú vzdialenosť rozpínania plazmy, v blízkosti ktorej sa expanzia v dôsledku pôsobenia magnetického poľa celkom zastaví.

$$R_B = \left(\frac{3Mv_0^2}{B_0^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

Pomer rýchlostí rozpínania za prítomnosti a bez pôsobenia magnetického poľa vyjadríme ako:

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(1 - \frac{1}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

Expanzia je teda závislá od parametru β ktorý vyjadruje pomer tlakovej energie plazmy a magnetického tlaku poľa:

$$\beta = \frac{8\pi n k_B T_e}{B^2} \quad (3.4)$$

Kde n je elektrónová hustota, k_B je Boltzmannova konštanta, T_e termodynamická teplota v K a B magnetická indukcia poľa v T.

Z rovníc 3.3 a 3.4 je zrejmé že rozdiel v rýchlostiach expanzie nastáva práve vtedy, ak je vysoká intenzita magnetického poľa. Naopak nenastane ak je teplota príliš vysoká alebo plazma príliš husté. Pomer intenzít emisie za pôsobenia a bez pôsobenia magnetického poľa je:

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{v_1 t_1}{v_2 t_2} \right)^3 \quad (3.5)$$

Kde I_2 je intenzita emisie za pôsobenia externého magnetického poľa, I_1 je intenzita emisie bez magnetického poľa, v_i sú rýchlosti rozpínania a t_i dĺžky trvania emisie (s ohľadom na indexy 1 a 2 ako pri intenzitách).

Po dosadení dostaneme:

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(1 - \frac{1}{\beta} \right)^{-3/2} \left(\frac{t_1}{t_2} \right)^3 \quad (3.6)$$

Pomer časov t_1 a t_2 môžeme považovať za rovný 1, keďže sa líšia len minimálne a navyše vystupuje v tretej mocnine. Zosilnená intenzita I_2 tak môže dosiahnuť 1,1 až 3 násobok pôvodnej I_1 , to však len za ideálnych podmienok pre β blížiac sa 1. Pri použití statického magnetického poľa s indukciou 0,5 T je reálne možné získať približne 1,5 až 2 násobné posilnenie intenzity. Odvodenie vzťahov je prevzaté z [1].

4 EXPERIMENT

Cieľom praktickej časti práce je demonštrovať možnosti modelovania teoretického spektra v prostredí Matlab. Ako prvé je potrebné získať experimentálne spektrum, s ktorým budeme korelovať modelované spektrum. V kapitole venovanej experimentu popíšeme základné postupy a použité vybavenie pre získanie emisného spektra.

Experiment bol prevedený v LIBS laboratóriu na FSI VUT v Brně. Pre vhodné vlastnosti sa vybrala zliatina hliníku BAM 311. Jedná sa o štandardizovanú vzorku so známymi prvkami a ich koncentraciami.

4.1 Laboratórna zostava

Pevnolátkový pulzný Nd:YAG laser (*Laser Quantell Brilliant B*) nastavený na energiu 36mJ bol fokusovaný na povrch vzorku BAM 311, umiestnený v interakčnej komore Tescan LM (pôvodne určená pre elektrónové mikroskopy a špeciálne modifikovaná pre aplikácie LIBS). Emisné žiarenie je zberané do spektrometru Andor Mechelle 5000 (rozsaľ 200-975 nm) a rozložené svetlo sníma ICCD kamera Andor iStar 734. CCD čip je pre zníženie šumu chladený na -30 °C. Kamera má možnosť zosilnenia intenzity (image intensifier tube, MCP).

Celý systém od fokusácie po posuv vzorku a ovládanie prístrojov je plne automatizovaný a riadený originálnym software. Bližšie informácie o zostave sa dajú nájsť na stránkach LIBS skupiny na FSI VUT v Brně, uvedených v [13].

Na vybudenie externého magnetického poľa bol použitý nadstavec s Nd₂Fe₁₄B magnetmi.

Certifikovaná vzorka materiálu BAM311 je hliníková zliatina známeho zloženia, ktorá obsahuje prvky uvedené v tabuľke 1. Vzorka je dostupná napr. na [14].

Tabuľka 1.

Prvok	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V
Koncentrácia [%]	0.00053	0.00052	0.0018	1.567	91.862	0.204	0.00056	0.056	0.024
Prvok	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Zr	Cd
Koncentrácia [%]	0.104	0.694	0.31	0.052	4.653	0.2	0.0159	0.14	0.0013
Prvok	Sn	Pb	Bi						
Koncentrácia [%]	0.0127	0.0504	0.05						

Prvky vyznačené žltou farbou budú využité v nasledujúcej kapitole venovanej spracovaniu dát a modelovaniu spektier.

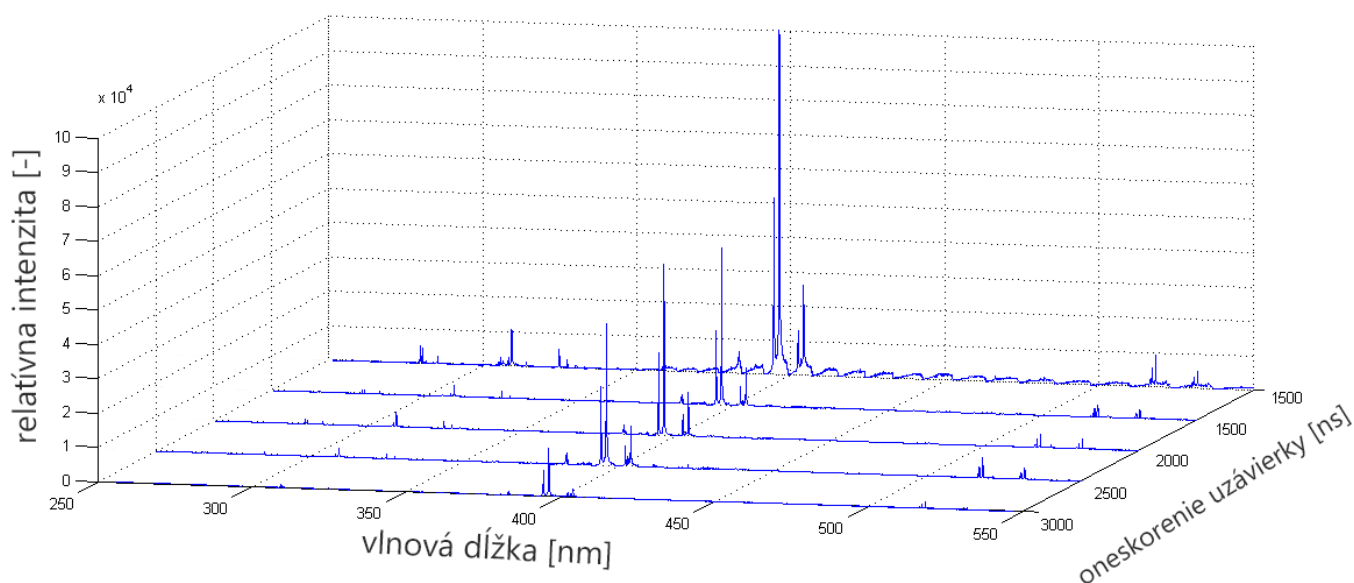
4.2 Postup experimentu

Boli vykonané dva experimenty s rôznymi nastaveniami prístrojov. Prvý z nich má za účel demonštrovať vyhasínanie plazmy a sledovať vývoj intenzity emisie v čase. Druhý zase sleduje vplyv magnetického poľa na posilnenie intenzity.

4.2.1 Vyhásínanie plazmy

Analyzovaná vzorka sa umiestni do interakčnej komory. Pomocou riadiaceho software sa nastaví energia laseru na požadovanú hodnotu (v tomto prípade 36 mJ). Za použitia náhľadovej kamery sa vyberie vhodné miesto pre zásahy laserom na ktoré sa automaticky fokusuje laserový paprsok.

Pre jednotlivé časy oneskorenia otvorenia uzávierky (gate delay) bolo zaznamenaných 10 meraní. Každé meranie zaznamenáva zásah do neporušeného miesta na vzorke. To bolo docielené posuvom vzorky medzi pulzmi laseru. Bolo nasnímaných celkovo 5 rôznych časov gate delay (1000 ns, 1500 ns, 2000 ns, 2500 ns a 3000 ns). Dĺžka otvorenia uzávierky (gate width) bola pre všetky časy konštantná 2000ns. Cieľom rozličných časov gate delay bolo demonštrovať „vyhasínanie“ plazmy, ktoré sa prejavuje znižovaním intenzity emisívneho spektra s narastajúcim časom gate delay. Táto závislosť je zobrazená na obrázku 4.1.

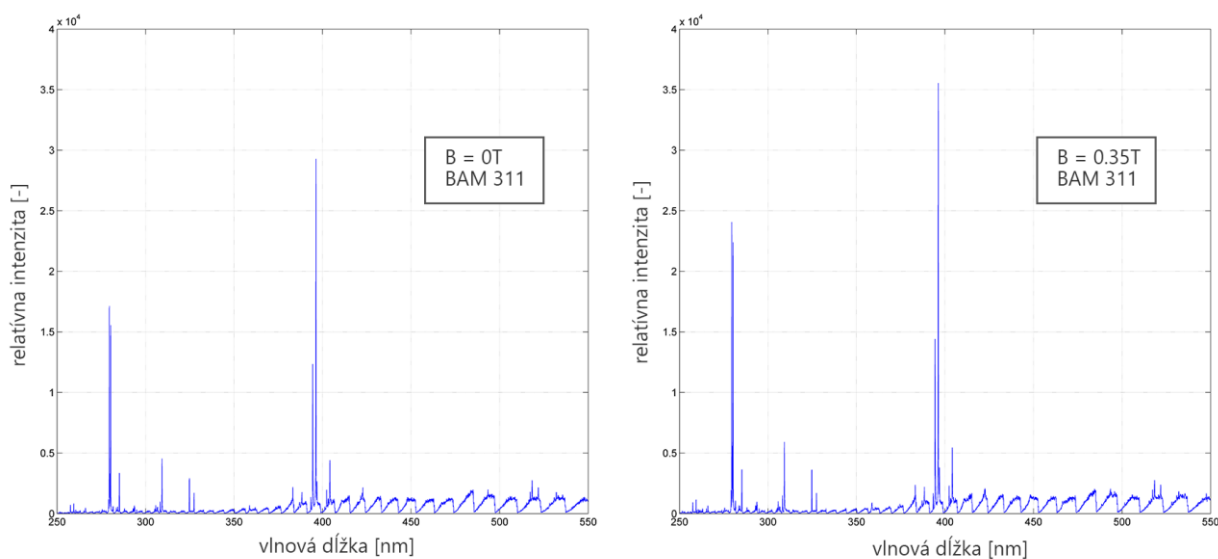


Obr. 4.1 Vyhásínanie plazmy

Rovnaký postup použitý aj pri snímaní intenzity emisie za prítomnosti externého magnetického poľa s indukciou $B = 0,35 \text{ T}$. Intenzita poľa bola zmeraná Tesla metrom Elimag MP-1 (Elidis, CZ) a predpokladáme ju konštantnú na celom objeme plazmy.

4.2.2 Vplyv magnetického poľa

Pri tomto experimente postupujeme podobne ako v predošlom prípade. Mení sa ale nastavenie parametrov snímania. Čas snímania gate width bol 10 000 ns a čas oneskorenia snímania gate delay bol nastavený na 500 ns. Fluktuačná energia laseru dosahovala 11,5J/cm². Po nasnímaní 9 spektier bez vplyvu magnetického poľa sa na vzorku umiestnil magnetický nadstavec s indukciou $B = 0,35$ T. Následne sa znova nasnívalo 9 spektier. Spriemerované výsledky z 9 meraní sú zobrazené na obrázku 4.2. Je možné pozorovať aj posilnenie intenzity spôsobené vplyvom externého magnetického poľa.



Obr. 4.2 Spektrum vzorky BAM311 bez a s vplyvom magnetického poľa

4.3 Vyhodnotenie výsledkov

Z nameraných hodnôt je nutné odobrať merania, v ktorých je intenzita príliš nízka alebo vysoká. To sa môže stať pri zásahu laserového paprsku na nečistotu, alebo pri inej neočakávanej udalosti. Na docielenie vyššej presnosti by bolo vhodné previezť rádovo vyšší počet meraní (stovky) pre každé nastavenie aparatury. Tak by sa eliminoval vplyv náhodných nezdarených meraní.

Všetky uskutočnené merania aj spracované výsledky sú dostupné v elektronickej prílohe k práci. Fyzicky by tieto dáta nebolo možné priložiť z dôvodu značnej rozsiahlosti. Konkrétne surové namerané dáta sú uvedené v zozname ako Príloha 1. V jednotlivých hárkoch súboru sú umiestnené merania bez vplyvu aj s vplyvom magnetického poľa a výsledné spektrum získané z viacerých meraní.

5 SPRACOVANIE DÁT A MODELOVANIE SPEKTRA

Druhá kapitola patriaca do praktickej časti práce popisuje nutné procesy pri spracovaní údajov a ich následné využitie pri modelovaní spektier.

Z teoretického hľadiska by každý prvok, ktorý je excitovaný na vyššie energetické hladiny, mal emitovať len na vlnových dĺžkach prislúchajúcich konkrétnym prechodom. V skutočnosti ale dostávame spektrum zložené zo spektrálnych čiar s istým spojitým profilom intenzít, ktorý tvarom odpovedá Voigtovmu profilu. To je dôsledok rozširovacích mechanizmov popísaných v kapitole 2.3.2. Znamená to, že teoretická intenzita jedinej vlnovej dĺžky sa rozloží v závislosti na tvare Voigtovho profilu kvázi-symetricky okolo tejto vlnovej dĺžky. Teoretická intenzita môže byť v publikáciách pomenovaná aj ako integrálna intenzita.

5.1 Modelovanie spektra

Modelovanie spektier sa dá realizovať nasledujúcim postupom:

1. určenie teoretických intenzít pre významné prvky
2. aplikácia rozširovacích mechanizmov
3. uloženie všetkých čiar na príslušné miesto vo vektore zahrňujúceho celé skúmané spektrum

Teoretická (integrálna) intenzita, za predpokladu prítomnosti LTE, odpovedá prechodu medzi príslušnými energiovými hladinami. Vyjadriť sa dá pomocou vzťahu vysvetleného v [15] :

$$\overline{I}_{\lambda}^{ki} = FC_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_k/K_B T)}}{U_s(T)} \quad (5.1)$$

Kde F je experimentálna konštanta vyjadrujúca optickú účinnosť celého systému (zahŕňa prípadné zosilnenie signálu), C_s je koncentrácia emitujúceho prvku, A_{ki} je Einsteinov koeficient vyjadrujúci pravdepodobnosť prechodu danej čiary, g_k je stupeň degenerácie príslušnej hladiny, E_k je horná energiová hladina v eV, K_B je Boltzmannova konštanta v eV/K, T je termodynamická teplota v K a U_s je partičná funkcia (vyjadruje štatistické vlastnosti systému v LTE), ktorá je funkciou teploty.

Údaje vystupujúce v rovnici 5.1 sú pre niektoré známe prvky a ich čiary experimentálne zistené, alebo teoreticky spočítané. Dajú sa vyhľadať v niekoľkých databázach, napr. NIST(National Institute for Standards and Technology) databáza ktorú nájdete v zdroji [16].

Prekážkou môžu byť podmienky, za ktorých boli tieto hodnoty získané, tie nemusia vždy odpovedať podmienkam LIBS plazmy a preto môžu byť skreslené. Navyše v databáze sa nachádza obrovské množstvo hodnôt spektrálnych čiar, ktoré pomocou LIBSu nie sú detekovateľné.

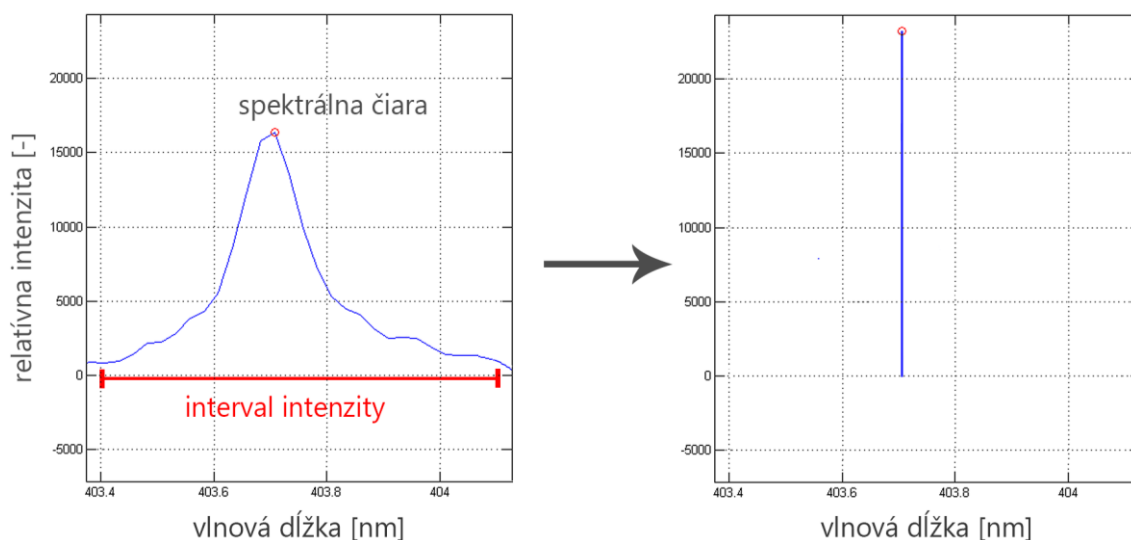
V zjednodušenom ideálnom prípade ale môžeme predpokladať, že jediný parameter na určenie integrálnej intenzity čiary, ktorý nepoznáme, je teplota plazmy. Na teplote je závislá aj partičná funkcia U_s . Partičnú funkciu je možné získať pre všetky prvky za známej teploty, napríklad v databáze NIST.

Pre experimentálne namerané spektrá tak môžeme určiť teploty plazmy jednotlivých čiar, ktoré v spektre vystupujú. Je nutné použitie približnej iteračnej metódy, kde ale nepotrebujeme použiť príliš veľký počet iterácií. Vieme predpokladať že teplota plazmy bude ležať v intervale 2000K až 30000K.

Za vhodnú iteračnú metódu sa javí metóda bisekcie. Metóda bisekcie je založená na delení intervalu, v ktorom leží hľadaná neznáma, na dve rovnaké polovice. Výhoda metódy spočíva v zaručení konverencie v prípade že neznáma hodnota skutočne leží v počiatočnom rozsahu, ktorý je nutné zadať. Konverguje relatívne pomaly, čo ale v tomto prípade nie je prekážkou. Bližšie sa dá o metóde bisekcie dočítať na stránkach kurzu uvedeného ako [17]. K uspokojivo správne výsledku stačí spravidla menej ako 100 iterácií pre každú čiaru. Týmto postupom sa vieme dopracovať k určeniu teoretickej teploty s chybou v jednotkách Kelvinov, čo je pri bežných teplotách plazmy (10 000K) zanedbateľná hodnota.

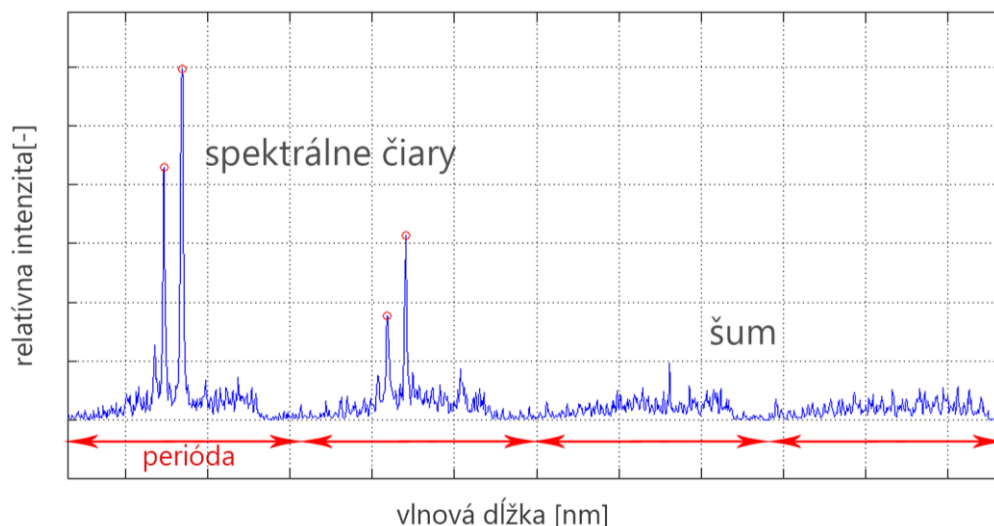
5.2 Príprava experimentálnych dát

Ako bolo spomenuté v predošlej časti, potrebujeme získať integrálne intenzity čiar z experimentu. Dopracujeme sa k nim manuálnym sčítaním intenzít celého profilu. Činnosť by bolo možné čiastočne automatizovať, ale nie vždy by bol výsledok spoľahlivý. Na obr. 5.1 je grafické znázornenie procesu. V prostredí Matlab je možné priamo v grafe označiť potrebné dáta a uložiť ich do premennej, kde sa sčítajú.



Obr. 5.1 Integrálna intenzita čiar

Integrálna intenzita bohužiaľ zahrňuje aj šum, ktorý môže pomerne podstatne ovplyvňovať celkovú hodnotu. Je teda nutné ho vyfiltrovať. Veľkosť šumu vždy závisí od konkrétného experimentálneho vybavenia. V tomto prípade kamera zachytáva periodické intervaly šumu ako ukazuje obrázok 5.2. Periodické opakovanie je zapríčinené činnosťou echelle spektrometru.



Obr. 5.2 Šum v pozadí čiar

Filtrácia šumu sa teda vykoná nasledovne :

1. Zistíme interval v ktorom sa čiara vyskytuje na vodorovnej ose (napr. 270,24-270,32 nm).
2. V prípade že sa v tesnej blízkosti nenachádzajú ďalšie čiary, sčítame hodnoty šumu vľavo (prípadne vpravo) od začiatku danej čiary a to na intervale s dĺžkou rovnakou ako v bode 1.
3. Výslednú hodnotu šumu pre každú čiaru odčítame od príslušnej integrálnej intenzity čiary.

5.3 NIST databáza a získavanie údajov

Databáza je voľne dostupná na adrese uvedenej ako [16]. Pre nájdenie správnych údajov je potrebné zadať chemický prvok aj s úrovňou ionizácie, ďalej rozsah vlnových dĺžok, v ktorých sa hľadaná čiara nachádza, a nakoniec zaškrtnúť parametre pre výstup. Vzorový výstup potrebných údajov z databázy NIST (značky sú vysvetlené pri rovnici 5.1):

Prvok	Vlnová dĺžka	A_{ki}	g_k	E_k
Cu I	324.754	1.40E+08	4	3.816692
Al I	309.271	7.29E+07	6	4.02165

Z databázy NIST získavame aj partičnú funkciu, tá je ale závislá na teplote a musí sa získavať vrámci výpočetného cyklu scriptu. Spôsob získavania parametru je popísaný v nasledujúcej časti.

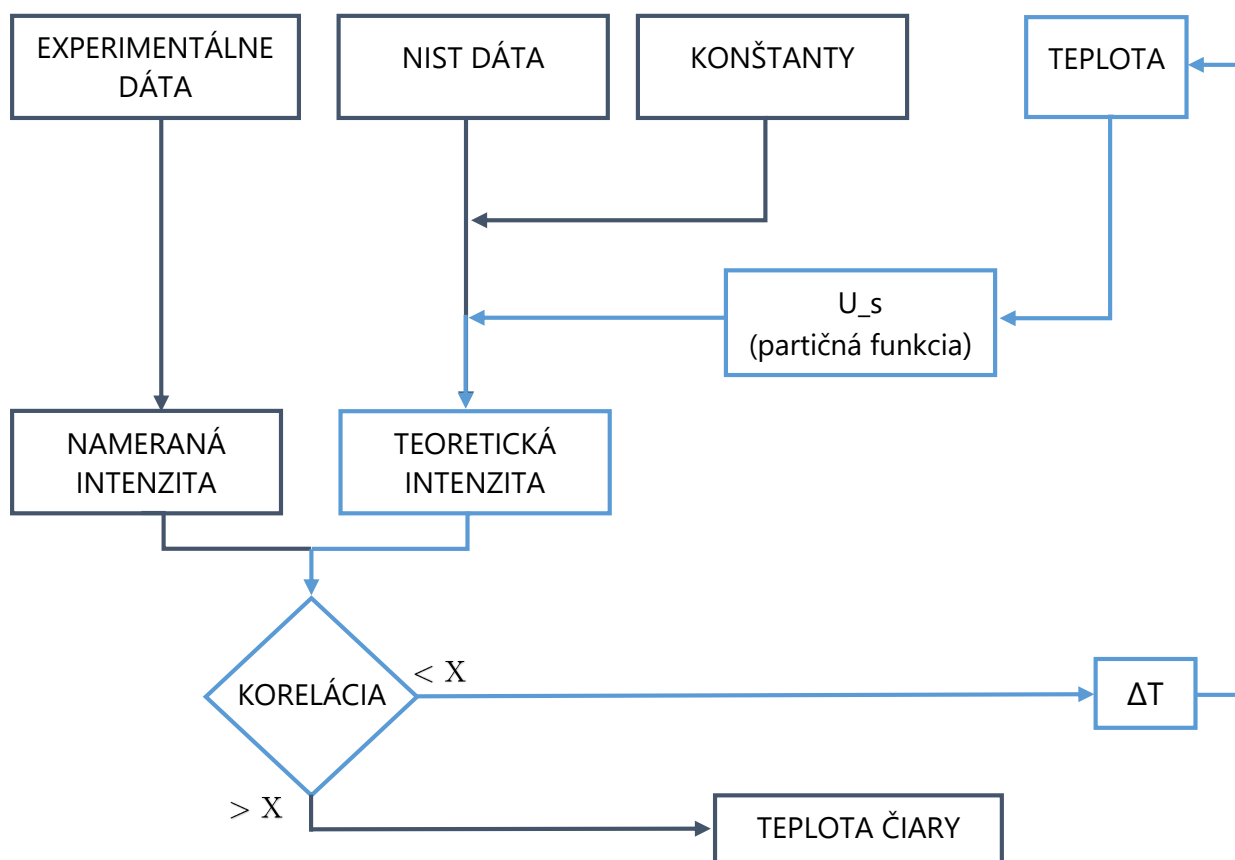
5.4 Praktická realizácia modelu spektra

Ako už bolo spomenuté, súčasťou práce je aj séria scriptov v prostredí Matlab, slúžiacich na automatizáciu procesu popísaného v predošlých podkapitolách. Všetky časti programu sú dostupné ako dátová príloha. Rovnako aj vstupné údaje potrebné pre beh samotného programu. Myšlienka a funkcionality jednotlivých scriptov tvoriacich výsledný program bude postupne popísaná pre každý zvlášť.

line_temp.m

Jedná sa o nosný script celej operácie. Výstupom scriptu je teplota pre každú počítanú čiaru zvlášť. Takýto výstup je zvlášť výhodný, v porovnaní s konvenčnými metódami určovania teploty ako napr. „Boltzman plot“. Ten je možné realizovať len ak poznáme najmenej dve vhodné čiary prvku a navyše horné je vhodné aby hodnota hornej energetickej hladiny bola rôzna. To v konečnom dôsledku obmedzuje použiteľnosť metódy. [4]

Blokové schéma na obr. 5.3 znázorňuje činnosť scriptu. Konštantná vetva programu je v čiernych oknách a modrá smyčka premenných údajov znázorňuje cyklus, zahrňujúci iteračné približovanie sa k skutočnej teplote.



Obr. 5.3 Vývojový diagram činnosti scriptu *line_temp.m*

partition_func_POST.m

Táto funkcia je vnorená v predošlom scripte v iteračnej smyčke. Využíva metódu POST, ktorá pošle preddefinovaný požiadavok na webovú lokalitu a výstup stiahne vo formáte string. Týmto spôsobom získavame parameter U_s (partičnú funkciu). V každej iterácii potrebujeme poznať jej aktuálnu hodnotu, keďže je závislá len na prvku, jeho ionizácii a teplote.

line_profile.m

Počíta teoretický tvar spektrálnych čiar, za použitia rozširovacích mechanizmov. Následne ich naskladá do vektoru reprezentujúceho celé spektrum. Ten tvorí finálny výstup celého procesu modelovania spektra. Po vykreslení je možné toto spektrum porovnať so skutočným a vyhodnotiť úspešnosť procesu

6 VÝSLEDKY PRAKTICKEJ ČASTI

V záverečnej časti uvedieme výsledky modelovania, ku ktorým viedlo použitie výpočtových scriptov na experimentálne dáta. Výsledky slúžia zároveň ako zhodnotenie praktickej časti a dôkaz o funkčnosti metódy.

6.1 Teplota a intenzita emisných čiar

Teploty a intenzity boli určené z experimentálneho spektra vzorky BAM311, pri fluktuáčnej energii laseru $11,5 \text{ J/cm}^2$, gate width bol nastavený na 10 000 ns a gate delay na 500 ns. V druhom meraní bolo prítomné magnetické pole s indukciou $B = 0,35 \text{ T}$.

Tabuľka 2. Spektrum vzorky BAM311, $B = 0 \text{ T}$

Vlnová dĺžka [nm]	Prvok	Integrálna intenzita [-]	Pozadie [-]	Filtrovaná integrálna intenzita [-]	Teplota [K]
279.56	Mg II	157335.4	18220.81	139114.6	5.82E+03
280.28	Mg II	110363.9	7203.707	103160.2	6.08E+03
309.28	Al I	49544.43	7964.07	41580.36	3.74E+03
324.76	Cu I	17717.23	2651.345	15065.89	3.76E+03
394.40	Al I	91503.65	16085.93	75417.73	3.50E+03
396.16	Al I	235114.5	21849.36	213265.1	3.63E+03
517.26	Mg I	17277.61	10849.36	6428.25	5.79E+03
518.36	Mg I	31631.76	26880.27	4751.489	5.36E+03

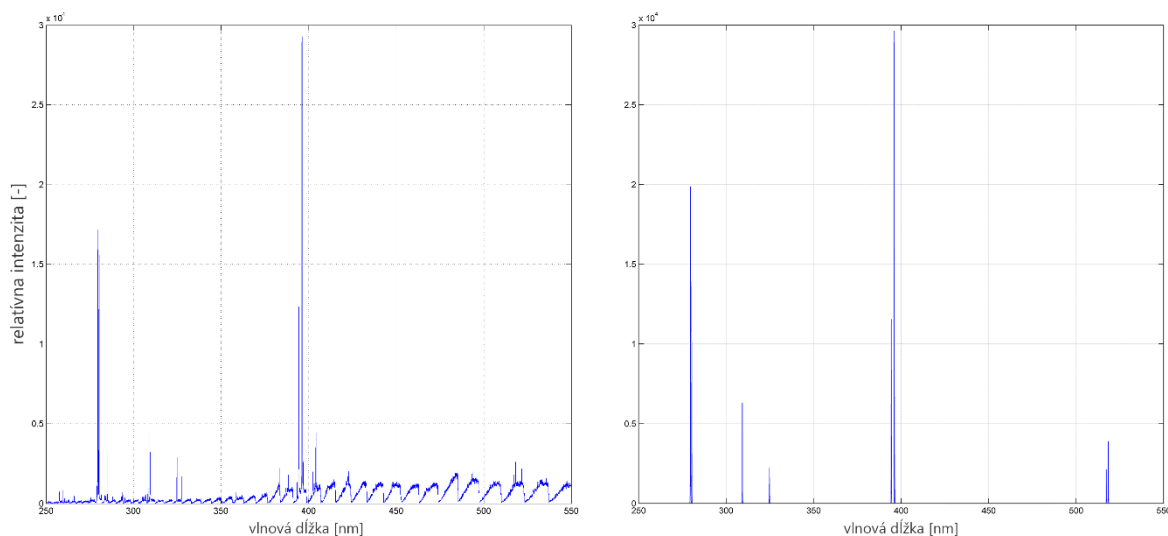
Tabuľka 3. Spektrum vzorky BAM311, $B = 0,35 \text{ T}$

Vlnová dĺžka [nm]	Prvok	Integrálna intenzita [-]	Pozadie [-]	Filtrovaná integrálna intenzita [-]	Teplota [K]
279.56	Mg II	188087.7	12997.3	175090.4	5.97E+03
280.28	Mg II	159900.8	10990.98	148909.9	6.36E+03
309.28	Al I	68723.25	13072.96	55650.29	3.83E+03
324.76	Cu I	22489.9	4856.662	17633.24	3.81E+03
394.40	Al I	124952	22932.15	102019.9	3.61E+03
396.16	Al I	300594.6	31452.71	269141.9	3.71E+03
517.26	Mg I	23187.87	15564.55	7623.317	5.89E+03
518.36	Mg I	36268.67	27603.23	8665.438	5.67E+03

Pri porovnaní hodnôt z tabuliek môžeme sledovať zvýšenú teplotu pre rovnaké prvky za pôsobenia externého magnetického poľa. To je dôsledkom účinného obmedzenia rozpínania plazmy, ktoré bolo popísané v kapitole 3. Tým sa nám podarilo overiť vplyv magnetického poľa na laserom budenú plazmu, čo sa prejavilo zvýšením intenzity emisie. Ukázalo sa, že elektrónová hustota, spočítaná z rovnice 2.11, ostala prakticky rovnaká. Rozdielne teploty získané z rôznych čiar rovnakého prvku môžu byť spôsobené samoabsorbciou niektorých čiar. To je patrné u Mg II (279,56 a 280,28 nm).

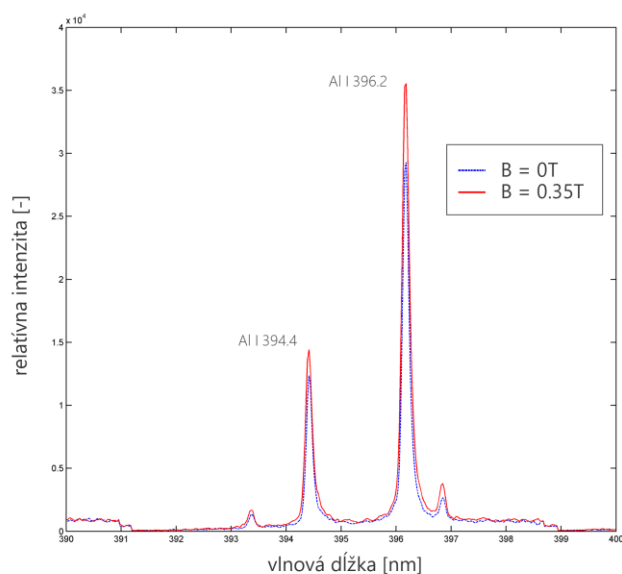
6.2 Teoretický model spektra

Model spektra bol realizovaný na základe intenzít, teplôt a rozširovacích mechanizmov významných čiar v spektre vzorky BAM311. Na vymodelovanie spektra boli použité nefiltrované integrálne intenzity čiar. Vďaka tomu je možné priame porovnanie spektier. Z obrázku XX môžeme konštatovať, že model pomerne presne popisuje experimentálne spektrum. Problémový je hlavne vplyv pozadia, ktorý značne ovplyvňuje intenzity čiar. Odchýlky vo výške čiar sú spôsobené práve šumom. Ten nebolo možné dostatočne presne odstrániť z nameraných dát. Lepšie výsledky by bolo možné dosiahnuť napríklad využitím širokospektrálnej lampy, tá by zviditeľnila len pozadie a bolo by ho neskôr možné od spektra odčítať.



6.3 Zosilnenie intenzity magnetickým poľom

Priblíženie čiar hliníku pre demonštráciu zosilnenia intenzity pomocou magnetického poľa.



7 ZÁVER

Hlavnými cieľmi práce bolo popísať vplyv magnetického poľa na vlastnosti laserom budenej plazmy a zároveň zostaviť vhodné algoritmy, ktoré môžu slúžiť na modelovanie a vyhodnocovanie spektier. Z dostupnej literatúry bolo potrebné zostaviť korektný úvod do problematiky, a následne aplikovať teoretické znalosti do reálneho vyhodnocovania spektier. Hlavným nástrojom pre modelovanie bolo výpočtové prostredie Matlab.

Logický postup modelovania spektier začína pri experimente, kedy sa odmeria potrebné spektrum. To je potrebné vhodne spracovať, určiť význačné čiary, zistiť ich intenzity a odfiltrovať vplyv pozadia. Následne sa iteračne zisťuje teplota každej vybranej čiary, až po dosiahnutie požadovanej presnosti. Z vyhodnotených teplôt sa za použitia rozširovacích mechanizmov namodeluje výsledný tvar čiar, ktoré sa neskôr naskladajú do spektra na príslušné miesta. Ďalej je možné uvažovať vplyv magnetického poľa a získať parameter plazmy β , ten určuje aké zosilnenie intenzity čiary dostaneme. Zvýšenie intenzity čiar je možné pozorovať jednoducho z obrazových príloh, kde spektrum s magnetickým poľom je viditeľne intenzívnejšie.

Správnosť navrhnutých algoritmov a výsledkov potvrdzuje pomerne vysoká zhoda modelovaných a experimentálnych spektier. Pre odstránenie odchýlky, ktorá sa objavuje v niekoľkých čiarach by bolo potrebné previesť ďaleko vyšší počet meraní. Taktiež by bolo vhodné presnejšie odstránenie vplyvu pozadia.

Napriek čiastočnej úspešnosti metódy je nutné konštatovať, že sa jedná len o úvod do bezkalibračnej LIBS analýzy. Pri modelovaní bolo potrebné niekoľkých zjednodušení, ktoré sa prejavlia hlavne v znížení celkovej univerzálnosti metódy. To pridáva potrebu ľudského zásahu a znalostí pri vyhodnocovaní spektier. Zjednodušenia bolo potrebné urobiť aj z dôvodu presahovania kapacity práce. Na korektný popis všetkých častí by bolo nutné mnohonásobne prekročiť rozsah práce. Tu sa naskytá vízia zdokonaľovania postupov v budúcnosti a približovanie sa k skutočnej bezkalibračnej analýze.

8 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] RAI, Virendra N, Awadhesh K RAI, Fang-Yu YUEH a Jagdish P SINGH. Optical emission from laser-induced breakdown plasma of solid and liquid samples in the presence of a magnetic field. *Applied optics* [online]. 2003, roč. 42, č. 12, s. 2085–93. ISSN 0003-6935. Dostupné z: doi:10.1364/AO.42.002085
- [2] HAI, R, P LIU, Fang Y YUEH, Jagdish P SINGH a Akshaya KUMAR. Effect of steady magnetic field on laser-induced breakdown spectroscopic characterization of EAST-like wall materials. *Journal of nucle* [online]. 2003, roč. 42, č. 18, s. 3662–9. ISSN 0003-6935. Dostupné z: doi:10.1364/AO.42.003662
- [3] J. A. BITTENCOURT. *Fundamentals of Plasma Physics* [online]. 1998. ISBN 0-08-033923-9. Dostupné z: <http://plasmaphysics.tripod.com.br>
- [4] CREMERS, David A a Leon J RADZIEMSKI. Basics of the LIBS plasma. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2006.
- [5] PROCHÁZKA, David. *Detekce brzdných stop pomocí spektrometrie laserem indukovaného plazmatu (LIBS) a spektrometrie laserem indukované fluorescence (LIBS + LIFS)*. B.m., 2014. Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně.
- [6] MOENKE-BLANKENBURG, L. *Laser Microanalysis* [online]. B.m.: Wiley, 1989. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. ISBN 9780471637073. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=GzsaAQAAMAAJ>
- [7] H.R.GRIEM. *Principles-of-Plasma-Spectroscopy*. 1997. ISBN 0 521 45504 9.
- [8] GIGOSOS, Marco A. a Valentín CARDENOSO. New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* [online]. 1996, roč. 4795. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/0953-4075/29/20/029>
- [9] CRISTOFORETTI, G., A. DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, S. LEGNAIOLI, E. TOGNONI, V. PALLESCHI a N. OMENETTO. Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, roč. 65, č. 1, s. 86–95. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2009.11.005

- [10] HALLIDAY, D, R RESNICK a J WALKER. *Fundamentals of Physics Extended* [online]. B.m.: Wiley, 2013. ISBN 9781118230619. Dostupné z: <https://books.google.sk/books?id=RReJCgAAQBAJ>
- [11] GIACOMO, A De, R GAUDIUSO, C KORAL a O De PASCALE. Nanoparticle-Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Metallic Samples. 2013.
- [12] KULHÁNEK, Petr. *Úvod do teorie plazmatu* [online]. 2011. ISBN 978-80-904582-2-2. Dostupné z: <http://www.aldebaran.cz/index.php>
- [13] <http://libs.fme.vutbr.cz/> [online]. Dostupné z: <http://libs.fme.vutbr.cz/index.php/laborato/stolni-libsdb-libs-aparatura>
- [14] <http://www.basrid.co.uk/> [online]. Dostupné z: http://www.basrid.co.uk/index.php?option=com_virtuemart&view=productdetails&virtuemart_product_id=710&virtuemart_category_id=201
- [15] CIUCCI, A, M CORSI, V PALLESCHI, S RASTELLI a A SALVETTI. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. 1999, roč. 53, č. 8, s. 960–964.
- [16] *NIST database* [online]. Dostupné z: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [17] TOOMRE, Alar. 18.330 Introduction to Numerical Analysis, Spring 2004. (*Massachusetts Institute of Technology: MIT OpenCourseWare*), <http://ocw.mit.edu> [online]. nedatováno. Dostupné z: <http://ocw.mit.edu>
- [18] AGUILERA, J. a. a C. ARAGÓN. Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* [online]. 2007, roč. 62, č. 4, s. 378–385. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2007.03.024

9 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

LIBS	Laser induced breakdown spectroscopy, Laserom budená spektrometria
Matlab	programovacie prostredie pre vedeckotechnické výpočty
ν	vlnová frekvencia [Hz]
σ	vlnové číslo [cm^{-1}]
λ	vlnová dĺžka [nm]
c	rýchlosť svetla vo vákuu [ms^{-1}]
ΔE	zmena energie, rozdiel energie dvoch hladín
E_i	energia, energiová hladina [J],[eV]
h	Planckova konštanta
n_e, N_e	elektrónová hustota, koncentrácia elektrónov [cm^{-3}]
k, k_B	Boltzmannova konštanta
I_{\min}	minimálna plošná hustota žiarivého toku [GWcm^{-2}]
I	intenzita emisie [-]
ε	emisivita
α	absorbčný koeficient
λ_d	Debeyova tieniaca vzdialenosť
HHWM	half width at half maximum, pološírka [nm],[cm^{-1}]
FWHM	full width at half maximum, plná šírka [nm],[cm^{-1}]
Γ	HHWM, v publikáciách môže byť myslené aj ako FWHM [cm^{-1}]
$\Delta\lambda_D$	FWHM [nm]
$\Delta\lambda_{1/2}$	HHWM [nm]
M	atómová hmotnosť
LTE	local thermodynamic equilibrium, lokálna termodynamická rovnováha
T	termodynamická teplota [K]
Gate width	dĺžka otvorenia uzávierky kamery [ns]
Gate delay	dĺžka oneskorenia začiatku snímania od zásahu vzorky laserom [ns]
B	magnetická indukcia [T]
M	hmotnosť plazmy [kg]
ν_0	počiatočná rýchlosť rozpínania plazmy [ms^{-1}]
R_B	polomer sférického objemu, ktorým je plazma ohraničené [m]
β	parameter plazmy vyjadrujúci pomer tlakovej energie k magnetickej energii
Nd:YAG	Neodymom dopovaný izotropný krystal Yttrium Aluminium Granátu
BAM 311	štandardizovaná vzorka zliatiny hliníku
CCD	charge-coupled device
ICCD	intensified charge-coupled device
Mg	Magnesium, Horčík
Al	Aluminium, Hliník

Cu	Cuprum, Med
$\overline{I}_{\lambda}^{ki}$	integrálna intenzita spektrálnej čiary [-]
F	experimentálna konštanta, zosilnenie systému
C_s	koncentrácia prvku
A_{ki}	Einsteinov koeficient pravdepodobnosti prechodu
g_k	level degradácie
E_k	upper level, horná energiová hladina [eV]
$U_s(T)$	partičná funkcia
NIST	National Institute for Standards and Technology

10 ZOZNAM PRÍLOH

Príloha 1	“PRILOHA1_EXPERIMENTALNE_DATA.xlsx”
Príloha 2	“PRILOHA2_LINE_TEMP_INPUT.xlsx”
Príloha 3	“PRILOHA2_LINE_PROFILE_INPUT.xlsx”
Príloha 4	“line_temp.m”
Príloha 5	“partition_func_POST.m”
Príloha 6	“line_profile.m”
Príloha 7	“BAM_311_0T_spectrum.fig”
Príloha 8	“BAM_311_035T_spectrum.fig”
Príloha 9	“BAM_311_0T_MODELED_spectrum.fig”

Poznámka: Pre funkčnosť skriptov je nutné dodržať vzorové formátovanie vstupných údajov, zadať správnu cestu a byť pripojený k internetu.